



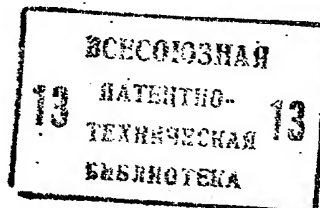
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1011236** **A**

3(5D) В 01 J 23/22; С 07 С 11/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3339705/23-04
(22) 21.09.81
(46) 15.04.83. Бюл. № 14
(72) В.И.Никонов, С.В.Адельсон,
Ф.Г.Жагфаров, Е.М.Рудык, Г.П.Крей-
нина и Т.Н.Мухина
(71) Московский ордена Октябрьской
Революции и ордена Трудового Крас-
ного Знамени институт нефтехими-
ческой и газовой промышленности
им. И.М.Губкина
(53) 66.097.3(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 882597, кл. С 07 С 4/06, 1979.
2. Авторское свидетельство СССР
по заявке 3275768/23-04,
кл. В 01 J 23/10, 1981.
3. Авторское свидетельство СССР
по заявке 2984901/23-04,
кл. С 01 С 11/04, В 01 J 23/22, 1980
(прототип).

(54) (57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПИРОЛИЗА
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, содержащий
ванадат калия, промотор и синтети-
ческий корунд, отличающийся
с я тем, что, с целью снижения
коксуемости и повышения активности
катализатора, в качестве промотора
он содержит окись бора при следую-
щем соотношении компонентов, мас. %:

Ванадат	
калия	5,0-6,5
Окись	
бора	1,0-3,0
Синтетичес- кий корунд	Остальное

(19) **SU** (11) **1011236** **A**

Изобретение относится к катализаторам для процесса пиролиза углеводородного сырья.

Известен ванадиевый катализатор для пиролиза нефтяного сырья, содержащий 1,3 - 5,5 мас.% ванадата калия, нанесенный на синтетический корунд. На данном катализаторе в процессе каталитического пиролиза прямогонного бензина ромашкинской нефти при 750°C, объемной скорости подачи бензина 2,5 ч⁻¹, подачи водяного пара 25 мас.% от массы бензина, выход этилена 37,6 мас.%, пропилена 14,2 мас.%, бутадиена 5,8 мас.% на сырье [1].

Недостатками этого катализатора являются низкий выход этилена и сравнительно большое образование в процессе пиролиза продуктов уплотнения, кокса 0,5 (мас.% в расчете на сырье).

Известен катализатор для пиролиза углеводородного сырья, содержащий 8 - 12 мас.% окиси индия, 3-5 мас.% окиси калия и фаянсовый носитель [2].

Недостатком этого катализатора является увеличенная коксуемость (3,9 мас.% за 4 ч работы) в процессе пиролиза.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является катализатор для пиролиза углеводородного сырья, содержащий ванадат калия, промотор, в качестве которого катализатор содержит углекислый калий, и синтетический корунд, при следующем соотношении компонентов мас.%:

Ванадат калия	3,5-6,5
Сульфат калия	0,1-3,0

Синтетический корунд

Остальное [3].

Недостатки этого катализатора - высокая коксуемость и низкая активность в процессе пиролиза. Так, при 780°C и времени контакта 0,1 с, массовом отношении водяной пар : бензин 1:1, выход этилена составляет 40,5 мас.% пропилена 13,8 мас.%, бутилена 5,0 мас.%, а содержание кокса катализатора 0,2 мас.% на пропущенное сырье или 1,5 мас.% на катализатор.

Цель изобретения - снижение коксуемости и повышение активности катализатора для пиролиза углеводородного сырья.

Указанная цель достигается катализатором - углеводородного сырья, содержащим ванадат калия, промотор - окись бора и синтетический корунд при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Ванадат калия	5,0-6,5
---------------	---------

Окись бора 1,0-3,0

Синтетический корунд

Остальное

Использование предлагаемого катализатора дает возможность реализовать следующие его преимущества. Активность катализатора увеличивается, о чем свидетельствует повышение выхода непредельных углеводородов C₂-C₄ 64,2 - 64,4 мас.% (против 62,5 мас.% известного катализатора). Коксуемость снижается до 0,10 - 0,15 мас.% на сырье или 1,0 - 1,15 мас.% на катализатор и по истечении 5 ч работы она составляет 0,06 - 0,07 или 0,5-1,1 мас.%, на сырье или катализатор, соответственно. Для известного катализатора коксуемость после 5 ч работы составляет 0,08 мас.% на сырье или 1,2 мас.% на катализатор.

Предлагаемый катализатор без регенерации и потери активности проработал свыше 800 ч.

Катализатор готовят следующим образом.

Синтетический корундовый носитель, содержащий, мас.%:

Окись кремния	0,5-2,5
Окись железа	0,1-0,15
Окись титана	0,01-0,25
Окись кальция	0,01-0,15
Окись магния	0,01-0,15
Окись калия	0,01-0,15
Окись натрия	0,01-0,15

Альфа - окись алюминия

Остальное,

прокаливают при 750 - 780°C в муфельной печи 6 ч. Охлажденный до комнатной температуры корундовый носитель загружают в водяной раствор, содержащий 20% ванадата калия и 0,4 - 3,7% борной кислоты и выдерживают в растворе 1,0 - 5,0 ч при 60-90°C с перемешиванием.

Полученную катализаторную массу отделяют от раствора, после чего сушат 4 ч при 90 - 100°C.

После сушки катализатор прокаливают в муфельной печи в течение 5,0 - 6,0 ч при 750 - 760°C.

Пример 1 (сравнительный). Синтетический корундовый носитель, содержащий, мас.%:

Окись кремния	0,5
Окись железа	0,01
Окись титана	0,01
Окись кальция	0,01
Окись магния	0,01

Окись калия 0,01
Окись натрия 0,01
Альфа - окись алюминия 99,44

Прокаливают при 750°C в муфель-
ной печи 6 ч. Охлажденный до ком-
натной температуры корундовый носи-
тель загружают в водный раствор, со-
держащий 20% ванадата калия и 0,4%
борной кислоты и выдерживают в раст-
воре в течение 4 ч при 60°C с пере-
мешиванием. Полученную катализаторную
массу отделяют от раствора, после
чего сушат 4 ч при 90°C. После сушки
катализатор прокаливают 6 ч при 750°C.

Катализатор, полученный указанным
способом имеет состав, мас.:

Ванадат калия 3,5
Окись бора 0,1

Синтетический
корунд

Остальное

Пример 2. Условия пригото-
вления аналогичны примеру 1 за исклю-
чением того, что корундовый носи-
тель пропитывают в водной растворе,
содержащем 20% KVO_3 и 1,3% борной
кислоты.

Катализатор имеет состав, мас.:

Ванадат калия 5,0
Окись бора 1,0

Синтетический
корунд

Остальное

Пример 3. Условия пригото-
вления аналогичны примеру 1 за исклю-
чением того, что корундовый носитель,
имеет состав, мас.:

Окись кремния 2,5
Окись железа 0,15
Окись титана 0,15
Окись кальция 0,15
Окись магния 0,15
Окись калия 0,15
Окись натрия 0,15

пропитывают в водном растворе, содер-
жащем 20% ванадата калия и 3,7% бор-
ной кислоты.

Катализатор имеет состав, мас.:

Ванадат калия 6,5
Окись бора 3,0

Синтетичес-
кий корунд

Остальное.

Результаты испытания предлагае-
мого катализатора в сравнении с из-
вестными представлены в таблице.

Результаты каталитического пиролиза прямогонного бензина
 $t = 780^\circ C$, время контакта 0,1 с, массовое соотношение
водяной пар : бензин 1:1

Катализа- тор	Выход на пропущенное сырье, мас. %							
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_2H_2	C_3H_6	C_4H_{10}
Известный 1				37,6			14,2	
Известный 3	1,3	16,1	1,66	40,5	0,4	0,3	13,8	0,1
По примеру 1	1,2	14,8	2,3	37,0	0,4	0,1	13,0	0,2
По примеру 2	1,3	13,0	3,5	40,5	0,4	0,2	15,9	0,1
По примеру 3	1,2	14,6	2,2	40,9	0,4	0,2	14,9	0,2
Сравнительные примеры								
5% KVO_3 - 0,5% B_2O_3 синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное	1,2	14,0	2,0	35,0	0,4	0,1	13,6	0,2
6% KVO_3 - 3,5% B_2O_3 синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное	1,2	14,8	2,2	40,0	0,4	0,2	14,0	0,2

Катализа- тор	Выход на пропущенное сырье, мас. %				
	C ₄	C ₄ H ₆	Непре- дель- ных уг- леводо- родов	Коксуемость (содер- жание кокса, мас. % через 5 ч)	
				На катали- затор	На сырье
Известный 1		5,8		2,0	0,2
Известный 3	3,2	5,0	62,5	1,2	0,08
По примеру 1	2,7	4,7	57,5	1,3	0,13
По примеру 2	3,0	5,0	64,4	1,1	0,07
По примеру 3	3,2	5,0	64,2	0,5	0,06
5% К О - 0,5% В О синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное	2,5	4,5	55,7	-	0,3
6% К О - 3,5% В О синтети- ческий ко- рунд - ос- тальное	3,2	4,9	62,3	-	0,1

Составитель Т. Белослюдова

Редактор И. Касарда

Техред Л. Пекаръ

Корректор В. Бутяга

Заказ 2623/9

Тираж 535

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4